

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masami TOMITA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY, DEVELOPER USING THE SAME, PROCESS  
CARTRIDGE USING THE SAME, IMAGE-FORMING APPARATUS USING THE SAME, AND  
IMAGE-FORMING PROCESS USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

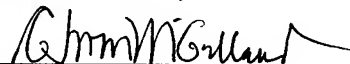
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-245932	August 26, 2002
Japan	2003-014045	January 22, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月26日  
Date of Application:

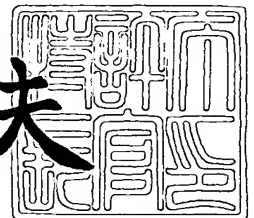
出願番号 特願2002-245932  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-245932]

出願人 株式会社リコー  
Applicant(s):


2003年 8月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3064198



【書類名】 特許願  
【整理番号】 0204628  
【提出日】 平成14年 8月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08  
【発明の名称】 乾式トナー  
【請求項の数】 14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 富田 正実  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 南谷 俊樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 佐々木 文浩  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 江本 茂  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 八木 慎一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 樋口 博人  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 渡邊 真弘

**【発明者】****【住所又は居所】** 愛知県新城市川治字藤波 1 3**【氏名】** 滝川 唯雄**【特許出願人】****【識別番号】** 000006747**【氏名又は名称】** 株式会社リコー**【代表者】** 桜井 正光**【代理人】****【識別番号】** 100074505**【弁理士】****【氏名又は名称】** 池浦 敏明**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 009036**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9909722**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乾式トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともトナーバインダー、着色剤、ワックスを含有する乾式トナーにおいて、透過型電子顕微鏡の観察による、該トナーの表面から内部に  $1\ \mu\text{m}$  までの領域におけるワックスの占める面積の割合が、 $5\sim 40\%$ であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 2】 透過型電子顕微鏡の観察によるトナー半径の  $1/2$  より外側に存在するワックスが全ワックスの  $70$  個数%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 3】 上記ワックスが、トナーの表面に露出していないことを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 4】 トナー内部に分散して存在するワックスの分散径が  $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$  である分散ワックス粒子が  $70$  個数%以上を占めることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 5】 ワックスとして、脱遊離脂肪酸カルナウバ WAX、ライスワックス、モンタン系ワックスのいずれか、もしくはいずれかを組みあわせて用いることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 6】 トナーバインダーとして、変性ポリエステル (i) を含むことを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 7】 変性ポリエステル (i) を含むトナー組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる請求項 5 記載の乾式トナー。

【請求項 8】 請求項 5 において、プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、ウレア結合を有するポリエステルを生成させて得られる請求項 5 記載の乾式トナー。

【請求項 9】 該トナーバインダーが、該変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が  $5/95\sim 80/20$  であることを特徴とする請求項 5 記載の乾式トナー。

【請求項 10】 該トナーバインダーのピーク分子量が 1000～10000 であることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 11】 該トナーバインダーのガラス転移点 ( $T_g$ ) が 40～70℃であることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 12】 該トナーの体積平均粒径が 3.0～8.0  $\mu\text{m}$  であり、さらに個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比、 $D_v/D_n$  が 1.00～1.20 であることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 13】 該トナーの平均円形度が 0.93～1.00 であることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 14】 転写材上のトナー像を、2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行う画像形成装置であって、2本のローラ間に加わる面圧 (ローラ荷重/接触面積) が  $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  以下で定着をおこなう画像形成装置において、請求項 1～13 のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは、直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真現像装置に関する。更に直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー剤及び画像形成装置 (現像装置) に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着さ

れ、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において該媒体に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤やキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダー（結着樹脂）を着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。

### 【 0 0 0 3 】

これらの乾式トナーは、紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着が行われている。その際、熱ロール温度が高すぎると、トナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎると、トナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性が良好）、かつ定着温度が低い（低温定着性が良好）トナーが求められている。また、トナーには、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性も必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。しかし、このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり、装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

### 【 0 0 0 4 】

そこで、熱ロールにオイル塗布することなくトナーの融着を防ぐために、トナーにワックスを添加する方法が一般的に用いられているが、その離型効果にはワックスのバインダー中での分散状態が大きく影響している。ワックスはバインダー中に相溶してしまうと離型性を発現できず、非相溶なドメイン粒子として存在することにより初めて離型性を向上させることができる。ドメイン粒子の分散径が大きすぎると、トナー粒子表面近傍に存在するワックスの割合が相対的に増加するため、凝集性を示して流動性が悪化したり、長期の使用においてワックスがキャリアや感光体に移行してフィルミングを生じたりして良好な画質を得るのを妨げるという問題が生じる。また、カラートナーにおいては色再現性や透明性を損なうという問題もある。逆に、分散径が小さすぎると、ワックスが過度に微分散されて十分な離型性が得られない。このようにワックスの分散径のコントロールは必要不可欠であるにもかかわらず、未だ適切な方法が見つかっていない。特に粉碎法により製造されるトナーの場合、分散径を決める大きな要因は溶融混練時の練りのせん断力であるが、近年トナー用バインダーに多く用いられているポリエステル樹脂は、その粘度の低さから十分な練りのせん断力が加わらず、ワックスの分散を制御するのが非常に困難で、適度な分散径を得るのが難しかった。また、粉碎法におけるもう一つの問題として、ワックスが破断面になりやすいために、表面に露出するワックスが多くなってしまうということがある。

#### 【 0 0 0 5 】

高品位、高画質の画像を得るためには、トナーの粒子径を小さくしたり、その粒度分布を狭くしたりすることにより改良が図られているが、通常の混練粉碎法による製造方法では、その粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。また、その形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

#### 【 0 0 0 6 】



さらに、フルカラー画像を作成するために多色トナーより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

#### 【0007】

従って、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

#### 【0008】

これまで、トナー性能の改良のために多くの検討がなされている。トナーの低温定着性及び耐オフセット性を向上させるために、ポリオレフィンの如き低軟化点離型剤（ワックス）をトナーに含有させることが知られている。

特開平6-295093号公報、特開平7-84401号公報及び特開平9-258471号公報に、特定のDSC吸熱ピークを有するワックスを含有するトナーが提案されている。しかし、これらのトナーは低温定着性と耐オフセット性を更に改良させる必要があり、また、現像性も向上させる必要がある。

#### 【0009】

また、特開平5-341577号公報、特開平6-123999号公報、特開平6-230600号公報、特開昭6-295093号公報、特開平6-324514号公報及び特開平6-230600号公報に、離型剤として、キャンデリラワックス、高級脂肪酸系ワックス、高級アルコール系ワックス、植物系天然ワックス（カルナバ、ライス）、モンタン系エステルワックス等を用いることが記載されている。しかしながら、トナーの低温定着性と耐ホットオフセット性を更に改良する必要があり、また、これらのトナーの現像性（帯電性）及び耐久性も向上させる必要がある。一般にこの様な低軟化点離型剤をトナーに含有させると

、トナーの流動性が低下するため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。

#### 【 0 0 1 0 】

定着領域（非オフセット領域）の拡大のため、2 種以上の離型剤をトナーに含有させることが、特開平 1 1 - 2 5 8 9 3 4 号公報、特開平 1 1 - 2 5 8 9 3 5 号公報、特開平 4 - 2 9 9 3 5 7 号公報、特開平 4 - 3 3 7 7 3 7 号公報、特開平 6 - 2 0 8 2 4 4 号公報及び特開平 7 - 2 8 1 4 7 8 号公報に提案されている。これらのトナーにおいては、離型剤のトナー粒子への均一分散に未だ問題がある。

#### 【 0 0 1 1 】

特開平 8 - 1 6 6 6 8 6 号公報では、ポリエステル樹脂と、それぞれ酸価を有し軟化点の異なる 2 種類のオフセット防止剤を含有したトナーが提案されている。しかし、このトナーでは現像性に未だ問題がある。

また、特開平 8 - 3 2 8 2 9 3 号公報、特開平 1 0 - 1 6 1 3 3 5 号公報では、トナー内部におけるワックスの分散径を規定しているが、トナー内部での存在状態、存在位置が不定の為、定着での十分な離型性が得られない場合がある。

#### 【 0 0 1 2 】

更に、特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 8 2 号公報では、トナーの表面に球形ワックスを固定化したトナーが提示されているが、トナーの表面に存在するワックスは、トナーの流動性を低下させるため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。

また、特開 2 0 0 1 - 2 6 5 4 1 号公報では、トナー粒子にワックスが内包され、かつトナー粒子の表面近傍に局在化したトナーが提示されているが、耐オフセット性と、保存性、耐久性の面で、いずれも不十分な場合がある。

#### 【 0 0 1 3 】

一方、トナーは、通常、熱可塑性樹脂を顔料、必要に応じてワックス等の離型剤や帯電制御剤と共に熔融混練した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法により製造されている。トナーには、必要ならば流動性やクリーニング性を改善するために、無機または有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。通常

の混練粉碎法では、トナー形状および表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの、トナー形状および表面構造を任意に制御することは容易でない。また、トナーの粒度分布をさらに狭くすることは分級の能力の限界やコストアップにつながることから更なる向上困難な状況にある。また、トナー粒度分布における平均粒径については収率、生産性、コストから考えた場合、小粒径特に  $6\ \mu\text{m}$  以下にすることは粉碎トナーにとって非常に大きな課題となる。

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

(1) 本発明の課題は、低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、高品質なトナー画像を形成し、長期の保存性に優れているトナーを提供することにある。

(2) 本発明の他の課題は、定着領域の広い高画質なトナーを提供することにある。

(3) 本発明のさらに他の課題は、カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるトナーを提供することにある。

(4) 本発明のさらに他の課題は、より高解像度で、高精細画像の形成が可能なトナーを提供することにある。

(5) 本発明のさらに他の課題は、前記トナーを用いる画像形成装置を提供することにある。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、定着領域の広いトナーを得るとともに、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

#### 【0016】

すなわち、本発明によれば、以下に示す乾式トナー法及び画像形成装置が提供

される。

(1) 少なくともトナーバインダー、着色剤、ワックスを含有する乾式トナーにおいて、透過型電子顕微鏡の観察による、該トナーの表面から内部に  $1\ \mu\text{m}$  までの領域におけるワックスの占める面積の割合が、5～40%であることを特徴とする乾式トナー。

(2) トナー内部に分散して存在するワックスのうち、トナーの表面近傍に存在するワックスが全ワックスの70個数%以上であることを特徴とする(1)記載の乾式トナー。

(3) トナー内部に分散して存在するワックスが、トナーの表面には露出していないことを特徴とする(1)記載の乾式トナー。

(4) トナー内部に分散して存在するワックスの分散径が  $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$  である分散ワックス粒子が70個数%以上を占めることを特徴とする(1)記載の乾式トナー。

(5) ワックスとして、脱遊離脂肪酸カルナウバWAX、ライスワックス、モンタン系ワックスのいずれか、もしくはいずれかを組みあわせて用いることを特徴とする(1)記載の乾式トナー。

(6) トナーバインダーとして、変性ポリエステル(i)を含むことを特徴とする(1)記載の乾式トナー。

(7) 変性ポリエステル(i)を含むトナー組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる(6)記載の乾式トナー。

(8) (6)において、プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、ウレア結合を有するポリエステルを生成させて得られる(5)記載の乾式トナー。

(9) 該トナーバインダーが、該変性ポリエステル(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95～80/20であることを特徴とする(6)記載の乾式トナー。

(10) 該トナーバインダーのピーク分子量が1000～10000であることを特徴とする(1)記載の乾式トナー。

(11) 該トナーバインダーのガラス転移点( $T_g$ )が40～70℃であるこ

とを特徴とする（１）記載の乾式トナー。

（１２）該トナーの体積平均粒径（ $D_v$ ）が $3.0 \sim 8.0 \mu m$ であり、さらに個数平均粒径（ $D_n$ ）との比、 $D_v/D_n$ が $1.00 \sim 1.20$ であることを特徴とする（１）記載の乾式トナー。

（１３）該トナーの平均円形度が $0.93 \sim 1.00$ であることを特徴とする（１）記載の乾式トナーが提供される。

（１４）転写材上のトナー像を、２本のローラの間を通すことによって加熱溶解して定着を行う画像形成装置であって、２本のローラ間に加わる面圧（ローラ荷重／接触面積）が $1.5 \times 10^5 Pa$ 以下で定着をおこなう画像形成装置において、（１）～（１３）のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、ワックス粒子が適度な粒子径で安定して分散されるトナー及びトナーの製造方法を見出した。これは、トナーバインダー（特に、変性されたポリエステル）において極性基の結合部分がワックスとの界面において負吸着を起こし、極性の低いワックスを安定して分散させるようになるからと考えられる。さらに、特に、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散させてトナー粒子を得る方法においては、極性の高い結合部分が水と若干の親和性を示してトナー表面付近に選択的に移行するものの、ワックス粒子が表面に露出するのを妨げるという効果も発揮される。

#### 【0018】

該トナー内部に分散して存在するワックスのうち、トナーの表面から内部に $1 \mu m$ までの領域に存在するワックスの占める面積が、 $5 \sim 40\%$ であること、特にワックスがトナーの表面近傍に全ワックスの $70$ 個数％以上分散して存在することにより、定着時に十分なワックスが染み出すことが可能となり、定着オイルを必要としない、いわゆるオイルレス定着が特に光沢のあるカラートナーにおいても可能となり、さらに通常の使用条件下ではトナーの表面に存在するワックスが少ないため、耐久性、安定性や保存性にも優れる。

**【 0 0 1 9 】**

トナーの表面から内部に  $1\ \mu\text{m}$  までの領域に存在するワックスの占める面積が、5 % よりも少ない場合には、耐ホットオフセット性が不十分になることがあり、また、4 0 % よりも多い場合には、耐熱性や、耐久性の面で不十分になることがある。

本発明のトナー中に存在するワックス分散径の分布は、 $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$  の粒子が 7 0 個数 % 以上、より好ましくは  $1\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$  の粒子が 7 0 個数 % 以上である。 $0.1\ \mu\text{m}$  より小さい粒子が多いと、十分な離型性を発現できない。また、 $3\ \mu\text{m}$  より大きい粒子が多いと、凝集性を示して流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばかりか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著しく低下させてしまう。

**【 0 0 2 0 】**

本発明においては、ワックスの最大方向の粒径をもってワックス分散径とした。具体的には、トナーをエポキシ樹脂に包埋して約  $100\ \mu\text{m}$  に超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡 (TEM) により倍率 1 0 0 0 0 倍でトナーの断面観察を行い、写真撮影し、この写真 2 0 点 (2 0 個のトナー) を画像評価することにより、ワックスの分散状態を観察し分散径を測定した。

**【 0 0 2 1 】**

トナー表面から内部に  $1\ \mu\text{m}$  までの領域のワックスの占有面積割合は、トナーの表面および表面から  $1\ \mu\text{m}$  までの領域のワックスの存在割合を、面積比で求める。

トナー表面には存在せずにトナーの表面近傍に存在するワックスとは、前記写真におけるトナー粒子の表面と中心の部分との距離の中間部分 (2 等分した中間点) を結んだ曲線よりもトナーの表面側に存在していることを示す (但し、表面と中心の部分との距離の中間部分を結んだ曲線上にワックスが存在する場合は、中央側に存在すると判断する)

**【 0 0 2 2 】**

また、ワックスの示差走査熱量計 (DSC) により測定される昇温時の吸熱ピ

ークは、65～115℃でトナーの低温定着が可能になるが、融点が65℃以下では流動性が悪くなり、115℃以上では定着性が悪くなる傾向がある。

ワックスは定着時に速やかにトナー表面にしみ出ることによって目的を達成する。酸価の高いWAXは離型剤としての機能が低下するので、離型剤としての機能を確保するには、酸価値5 KOHmg/g以下の酸価を有した脱遊離脂肪酸カルナバワックス、ライスワックス、モンタン系エステルワックスを用いることが好ましい。

#### 【0023】

本明細書で言う変性ポリエステルは、ポリエステル樹脂中にエステル結合以外の結合基が存在したり、また、ポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態をさす。例えばポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの、具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したものをさす。

#### 【0024】

本発明で用いる好ましい変性されたポリエステル(i)としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

#### 【0025】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコールなど)；アルキレン

エーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（1-2）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0026】

ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2-1）および3価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられ、（2-1）単独、および（2-1）と少量の（2-2）の混合物が好ましい。ジカルボン酸（2-1）としては、アルケレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエ



ステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

#### 【0027】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

#### 【0028】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

#### 【0029】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

**【0030】**

イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中の 1 分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1.5～3 個、さらに好ましくは、平均 1.8～2.5 個である。1 分子あたり 1 個未満では、ウレア変性ポリエステル分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

**【0031】**

アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3 価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン (4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 B1～B5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。

**【0032】**

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

## 【0033】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基  $[\text{NCO}]$  と、アミン類 (B) 中のアミノ基  $[\text{NH}_x]$  の当量比  $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  が 2 を超えたり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常  $100/0 \sim 10/90$  であり、好ましくは  $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$  である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

## 【0034】

本発明で用いるウレア変性ポリエステル (u) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル (u) の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～1000 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。この時のピーク分子量は  $1000 \sim 10000$  で  $1000$  未満では伸長反応しにくくトナーの弾性が少なくその結果耐ホットオフセット性が悪化する。また  $10000$  以上では定着性の低下や粒子化や粉砕において製造上の課題が高くなる。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル (ii) を併用する場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(u) 単独の場合は、数平均分子量は、通常  $20000$  以下、好ましくは  $1000 \sim 10000$ 、さらに好ましくは  $2000 \sim 8000$  である。 $20000$  を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

## 【0035】

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル (u) 単独使用だけでなく、この (u) と共に、変性されていないポリエステル (ii) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii) を併用することで、低温

定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii)としては、前記(u)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(u)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(u)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(u)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(u)と(ii)の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。(u)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

#### 【0036】

(ii)のピーク分子量は、通常1000~10000、好ましくは2000~8000、さらに好ましくは2000~5000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は1~5好ましくは2~4である。ワックスに高酸価ワックスを使用するためバインダーは低酸価バインダーが帯電や高体積抵抗につながるので2成分トナーにはマッチしやすい。

#### 【0037】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点( $T_g$ )は通常50~70℃、好ましくは55~65℃である。50℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

#### 【0038】

本発明で用いる着色剤としては、従来公知の染料及び顔料が全て使用でき、例

えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1

～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

#### 【0039】

本発明で用いる着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0040】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好

ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0041】

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

#### 【0042】

本発明において用いる荷電制御剤の量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤は

マスターバッチ、樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

#### 【0043】

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するために外添剤を使用することができるが、この外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

#### 【0044】

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

#### 【0045】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチ



レン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1  $\mu\text{m}$ のものが好ましい。

#### 【0046】

本発明の乾式トナーの製法に関して以下に詳述する。

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート（3）を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）を得る。さらに（A）にアミン類（B）を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。

（3）を反応させる際および（A）と（B）を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（3）に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル（ii）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で（ii）を製造し、これを前記（u）の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

#### 【0047】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加え

ていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

#### 【0048】

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

#### 【0049】

本発明のトナーは、トナー原料組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、この分散液を水系媒体中で分散することによって製造することができる。この場合、本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

#### 【0050】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、（B）と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル（u）を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル（u）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル（u）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

## 【0051】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常  $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは  $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$  である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常  $0.1 \sim 5$  分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは  $40 \sim 98^\circ\text{C}$  である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル（u）やプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

## 【0052】

ウレア変性ポリエステル（u）やプレポリマー（A）を含むトナー組成物 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常  $50 \sim 2000$  重量部、好ましくは  $1000 \sim 10000$  重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

## 【0053】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンや N-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

## 【0054】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンニルグルタミン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル(C6～C11)オキシ〕-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-2-ヒドロキシエチル-パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホンニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

## 【0055】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F150（ネオス社製）などが挙げられる。

## 【0056】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベ

ンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0057】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。

#### 【0058】

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-クロロ 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-クロロ 2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、

またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0059】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

#### 【0060】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

#### 【0061】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル（u）や（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であるこ

とが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー (A) 100部に対する溶剤の使用量は、通常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは25～70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

#### 【0062】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0063】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

## 【 0 0 6 4 】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

## 【 0 0 6 6 】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I 式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

## 【 0 0 6 7 】

本発明のトナーの体積平均粒径（ $D_v$ ）が  $3 \sim 8 \mu m$  であり、個数平均粒径（ $D_n$ ）との比（ $D_v/D_n$ ）が  $1.00 \sim 1.20$  であり、好適には体積平均粒径  $3 \sim 6 \mu m$  で  $D_v/D_n$  が  $1.00 \sim 1.15$  の乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。中でもまた、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収



支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

#### 【0068】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも重量平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

#### 【0069】

また、これらの現象は微粉の含有率が大きく関係し特に  $3\mu\text{m}$  以下の粒子が 10% を超えるとキャリアへの付着や高いレベルで帯電の安定性を図る場合支障となる。

#### 【0070】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、 $D_v/D_n$  が 1.20 以上では解像力が低下してくる。粒径  $3\mu\text{m}$  以下の場合にはトナーの浮遊による人体への影響も心配されまた  $8\mu\text{m}$  以上では感光体上のトナー像の鮮鋭度が低下し解像力も低下してくる。

#### 【0071】

トナーの平均粒径及び粒度分布はカーコールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンター TA-II やコールターマルチサイザー II（いずれもコールター社製）があげられる。本発明においてはコールターカウンター TA-II 型を用い個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科技研）及び PC9801 パーソナルコンピューター（NEC 製）

接続し測定した。

#### 【 0 0 7 2 】

本発明の乾式トナーの円形度は、フロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 0 0 0 (シスメックス (株) 製) により計測される。

#### 【 0 0 7 3 】

本発明のトナーの平均円形度は 0. 9 3 ~ 1. 0 0 であり、特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が 0. 9 3 未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状、すなわち、本発明で言う平均円形度が 0. 9 3 未満のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。不定形の粒子は感光体等への平滑性媒体への接触点が多く、また突起先端部に電荷が集中することからファンデルワールス力や鏡像力が比較的球形な粒子よりも付着力が高い。そのため静電的な転写工程においては、不定形粒子と球形の粒子の混在したトナーでは球形の粒子が選択的に移動し、文字部やライン部画像抜けが起こった。また残されたトナーは次の現像工程のために除去しなければならず、クリーナ装置が必要であったり、トナーイールド (画像形成に使用されるトナーの割合) が低かったりする不具合点が生じる。粉碎トナーの円形度は通常 0. 9 1 0 ~ 0. 9 2 0 である。具体的な円形度の測定法は後記に示す。

#### 【 0 0 7 4 】

本発明のトナーを 2 成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア 1 0 0 重量部に対してトナー 1 ~ 1 0 重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 2 0 ~ 2 0 0  $\mu$  m 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、

ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンプラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径  $1\ \mu\text{m}$  以下のものが好ましい。平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

#### 【0075】

図 1 に本発明の画像形成装置における定着装置の概略図を示す。この図において、1 は定着ローラ、2 は加圧ローラ、3 は金属シリンダー、4 はオフセット防止層、5 は加熱ランプ、6 は金属シリンダー、7 はオフセット防止層、8 は加熱ランプ、T はトナー像、S は支持体（紙等の転写紙）を示す。

本発明の画像形成装置における定着装置において、2 本のローラ間に加わる面圧（ローラ荷重／接触面積）を  $1.5 \times 10^5\ \text{Pa}$  以下で定着することは従来はなかった。従来の面圧は  $1.5 \times 10^5\ \text{Pa}$  を越えており、そうでないと、十分に定着することができなかった。これに対し、本発明のトナーは低温でも定着できるものであり、面圧が  $1.5 \times 10^5\ \text{Pa}$  以下という低面圧でも定着することが可能になる。また、低面圧にしたことで、転写媒体上のトナー画像を押しつぶし乱さないので、高精細な画像出力が可能となる。

#### 【0076】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

#### 【0077】

## 実施例 1

## (トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、160℃ まで冷却して、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃ まで冷却し、酢酸エチル中にイソフォロンジイソシアネート 188 部と 2 時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー (A) を得た。次いでこのプレポリマー (1) 267 部とイソホロンジアミン 14 部を 50℃ で 2 時間反応させ、重量平均分子量 64000 のウレア変性ポリエステル (u) を得た。上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、テレフタル酸 276 部を常圧下、230℃ で 8 時間重縮合し、次いで 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応して、ピーク分子量 5000 の変性されていないポリエステル (a) を得た。ウレア変性ポリエステル (1) 200 部と変性されていないポリエステル (a) 800 部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (1) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (1) を単離した。Tg は 62℃、酸価値 4.2 KOHmg/g、ピーク分子量 4500。

## 【0078】

## (トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー (1) の酢酸エチル/MEK 溶液 240 部、ワックスとしてエステルワックス 5 部 (酸価 3)、黒色カーボン顔料 (BP 1300 キャボット社製) 8 部を入れ、60℃ にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 10) 294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃ に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 rpm に攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し 10 分間攪拌した。その後、2 時

間静置させて、安定化させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径が $6.3\mu\text{m}$ （重量平均径 $D_v$ ／個数平均径 $D_n$ ：1.14）、円形度は0.97のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー（1）を得た。このトナー中で、トナー表面から内部に $1\mu\text{m}$ までの領域のワックスの占有面積割合は20（％）、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが86個数％、また、分散径が $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ のワックスは88個数％であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0079】

##### 実施例2

（トナーバインダーの合成）

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物334部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物334部イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー（2）を得た。次いでプレポリマー（2）213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応し、重量平均分子量52000のウレア変性ポリエステル（2）を得た。ウレア変性ポリエステル（2）200部と変性されていないポリエステル（a）800部を酢酸エチル／MEK（1／1）混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー（2）の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー（2）を単離した。T<sub>g</sub>は65℃、酸価3.5、ピーク分子量5500であった。

#### 【0080】

（トナーの作成）

ワックスとして脱遊離脂肪酸カルナバワックス（酸価1.5）7部を溶解温度および分散温度を50℃に変える以外は実施例1と同様にし、本発明の粒径 $5.8\mu\text{m}$ （ $D_v/D_n$ ：1.11）、円形度0.98のトナー（2）を得た。このトナー中で、トナー表面から内部に $1\mu\text{m}$ までの領域のワックスの占有面積割合

は 3 0 ( % ) 、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 7 9 個数 % 、分散径が 0 . 1 ~ 3 . 0  $\mu$  m のワックスは 9 0 個数 % であった。評価結果を表 1 に示す。

### 【 0 0 8 1 】

#### 比較例 1

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 3 5 4 部およびイソフタル酸 1 6 6 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、重量平均分子量 8 , 0 0 0 の比較トナーバインダー ( 1 ) を得た。比較トナーバインダー ( 1 ) の T g は 5 7  $^{\circ}$  C であった。酸価 1 5 、ピーク分子量 6 0 0 0 。

### 【 0 0 8 2 】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー ( 1 ) 1 0 0 部、酢酸エチル溶液 2 0 0 部、黒色カーボン ( B P 1 3 0 0 キヤボット社製 ) 顔料 1 0 部、ポリプロピレン 1 0 部を入れ、 5 0  $^{\circ}$  C にて T K 式ホモミキサーで 1 2 0 0 0 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例 1 と同様にトナー化し、体積平均粒径 6 . 0  $\mu$  m ( D v / D n : 1 . 3 6 ) 、円形度 0 . 9 5 の比較トナー ( 1 ) を得た。このトナー中で、トナー表面から内部に 1  $\mu$  m までの領域のワックスの占有面積割合は 3 ( % ) 、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 5 5 個数 % 、それ以外は大半が内部に存在した。分散径が 0 . 1 ~ 3 . 0  $\mu$  m のワックスは 6 3 個数 % であった。評価結果を表 1 に示す。

### 【 0 0 8 3 】

【表 1】

番 号	トナー表面から内部に 1 $\mu$ m の領域までのワ ックスの占有面積割合 ( % )	粉体流動性	定着下限	H O T	耐熱保存
実施例 1	2 0 %	0 . 2 7	1 1 0 $^{\circ}$ C	2 1 0 $^{\circ}$ C	○
実施例 2	3 0 %	0 . 2 5	1 2 0 $^{\circ}$ C	2 3 0 $^{\circ}$ C 以上	◎
比較例 1	3 %	0 . 2 7	1 4 0 $^{\circ}$ C	1 7 0 $^{\circ}$ C	△

### 【 0 0 8 4 】

### 実施例 3

#### (プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 7 2 4 部、イソフタル酸 2 5 0 部、テレフタル酸 2 4 部、およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 ℃で 8 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、1 6 0 ℃まで冷却して、これに 3 2 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、8 0 ℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 1 8 8 部と 2 時間反応を行い重量平均分子量 1 2 0 0 0 のイソシアネート基含有プレポリマー (3) を得た。

#### 【0 0 8 5】

#### (ケチミン化合物の製造例)

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 3 0 部とメチルエチルケトン 7 0 部を仕込み、5 0 ℃で 5 時間反応を行いケチミン化合物 (1) を得た。

#### 【0 0 8 6】

#### (変性されていないポリエステルの製造例)

上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 7 2 4 部、テレフタル酸 2 7 6 部を常圧下、2 3 0 ℃で 6 時間重縮合し、次いで 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で脱水しながら 5 時間反応して、ピーク分子量 6 0 0 0、酸価 3. 8、の変性されていないポリエステル (b) を得た。

#### 【0 0 8 7】

#### (トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 1 5. 4 部、ポリエステル (b) 6 4 部、酢酸エチル 7 8. 6 部を入れ、攪拌し溶解した。次いでワックスとしてライスワックス 8 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部を入れ、6 0 ℃にて T K 式ホモキサーで 1 2 0 0 0 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 (1) 2. 7 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (1) とする。ビーカー内にイオン交換水 7 0 6 部、ハイドロキシアパタイト 1 0 % 懸濁

液（日本化学工業（株）製スーパタイト10）294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液（1）を投入し10分間攪拌した。さらに2時間静置、安定化させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径4.3μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー（5）を得た。（Dv/Dn：1.08）、円形度0.94、ピーク分子量6000、Tg62℃であった。このトナー中でトナー表面から内部に1μmまでの領域のワックスの占有面積割合は20（%）、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが90個数%、分散径が0.1～3.0μmのワックスは88個数%であった。評価結果を表3に示す。

#### 【0088】

##### 実施例4

（プレポリマーの製造例）

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させ、重量平均分子量15000のプレポリマー（4）を得た。

#### 【0089】

（トナーの製造例）

ビーカー内に前記のプレポリマー（2）15.5部、ポリエステル（b）64部、酢酸エチル78.8部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ワックスとしてモンタンワックス5部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（1）2.4部およびジブチルアミン0.036部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（2）とする。トナー材料溶液（2）を用い、分散温度を50℃に変える以外は実施例3と同様にしてトナー化し、体積平均粒径



7.  $2\mu\text{m}$  ( $D_v/D_n: 1.15$ )、円形度 0.98 の本発明のトナー (6) を得た。このトナー中でトナー表面から内部に  $1\mu\text{m}$  までの領域のワックスの占有面積割合は 25 (%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 92 個数%、分散径が  $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 、ワックスは 94 個数%であった。Tg は  $60^\circ\text{C}$ 、ピーク分子量は 4000 であった。

評価結果を表 2 に示す。

#### 【0090】

##### 比較例 2

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 354 部およびテレフタル酸 166 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、ピーク分子量 8,000 の比較トナーバインダー (2) を得た。

#### 【0091】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー (2) 100 部、酢酸エチル 200 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部、ポリプロピレン 5 部を入れ、 $50^\circ\text{C}$  にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液を得た。次いで実施例 4 と同様にトナー化し、体積平均粒径  $6.9\mu\text{m}$  ( $D_v/D_n: 1.45$ )、円形度 0.94 の比較トナー (2) を得た。このトナー中でトナー表面から内部に  $1\mu\text{m}$  までの領域のワックスの占有面積割合は 45 (%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 65 個数%であったが、残りの大半はトナー表面に出て存在した。分散径が  $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$  のワックスは 68 個数%であった。評価結果を表 3 に示す。

#### 【0092】

【表 2】

番 号	トナー表面から内部に 1 $\mu$ mの領域までのリ ツクスの占有面積割合 (%)	粉体流動性	定着下限	HOT	耐熱保存
実施例 3	20%	0.26	130℃	220℃	○
実施例 4	25%	0.29	120℃	230℃以上	◎
比較例 2	45%	0.16	150℃	230℃以上	△

## 【0093】

(測定方法)

## (1) 粒径分布

まず、電解水溶液 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を 0.1～5 ml 加える。ここで、電解液とは 1 級塩化ナトリウムを用いて約 1% NaCl 水溶液を調製したもので、例えば ISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を 2～20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして 100  $\mu$ m アパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

## 【0094】

チャンネルとしては、2.00～2.52  $\mu$ m 未満；2.52～3.17  $\mu$ m 未満；3.17～4.00  $\mu$ m 未満；4.00～5.04  $\mu$ m 未満；5.04～6.35  $\mu$ m 未満；6.35～8.00  $\mu$ m 未満；8.00～10.08  $\mu$ m 未満；10.08～12.70  $\mu$ m 未満；12.70～16.00  $\mu$ m 未満；16.00～20.20  $\mu$ m 未満；20.20～25.40  $\mu$ m 未満；25.40～32.00  $\mu$ m 未満；32.00～40.30  $\mu$ m 未満の 13 チャンネルを使用し、粒径 2.00  $\mu$ m 以上乃至 40.30  $\mu$ m 未満の粒子を対象とする。本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径（ $D_v$ ）及び個数分布から求めた個数平均粒径（ $D_n$ ）とその比  $D_v/D_n$  を求めた。

## 【0095】

## (2) 円形度

形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.960以上のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効であることが判明した。より好ましくは、平均円形度が0.980～1.000である。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000により平均円形度として計測した値である。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ $\mu$ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

#### 【0096】

##### (3) 粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。

#### 【0097】

##### (4) 定着下限温度(℃)

定着ローラーとして(株)リコー製複写機imagio NEO450の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

なお、定着ローラの金属シリンダーにはFe材質で厚み0.34mmのものを使用した。また、面圧は $1.0 \times 10^5$  Paに設定した。

#### 【0098】

##### (5) ホットオフセット発生温度(HOT)

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもつ定着ロール

温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0099】

(6) 耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の4段階で評価した。

×: 30%以上

△: 20～30%

○: 10～20%

◎: 10%未満

【0100】

【表3】

番 号	体積平均粒径 Dv ( $\mu\text{m}$ )	Dv/Dn	平均円形度	トナーバインダー Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	トナーバインダー 酸価 (KOHmg)	トナーバインダー ピーク分子量
実施例1	6.3	1.14	0.97	62	4.2	4500
実施例2	5.8	1.11	0.98	65	3.5	5500
比較例1	6.0	1.36	0.95	57	15.0	6000
実施例3	4.3	1.08	0.94	62	2.5	6000
実施例4	7.2	1.15	0.98	60	10.0	4000
比較例2	6.9	1.45	0.94	60	3.0	8000

【0101】

【表4】

番 号	ワックス種類 (重量部)	トナー表面から内部に 1 $\mu\text{m}$ の領域のワックス の占有面積割合(%)	トナー表面に存在せず 近傍に存在のワックス (個数%)	分散径が0.1～ 3.0 $\mu\text{m}$ のワックス (個数%)
実施例1	エステルワックス (5)	20	86	88
実施例2	カルナウバワックス (7)	30	79	90
比較例1	ポリプロピレン (10)	3	72	73
実施例3	ライスワックス (8)	20	90	88
実施例4	モンタンワックス (5)	25	92	94
比較例2	ポリプロピレン (5)	45	68	68

【0102】

【発明の効果】

本発明の乾式トナーは以下の効果を奏する。



1. 低消費電力の定着装置において定着離型幅の広く保存性に優れたトナーが得られる。
2. 定着領域が広く高画質なトナーの製造方法において効率的な製造方法が得られる。
3. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
4. 高解像、高精細画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

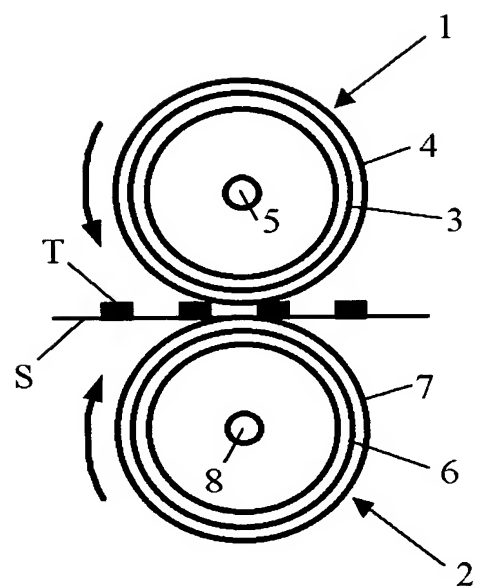
本発明の画像形成装置における定着装置の概略図。

【符号の説明】

- 1 定着ローラ
- 2 加圧ローラ
- 3 金属シリンダー
- 4 オフセット防止層
- 5 加熱ランプ
- 6 金属シリンダー
- 7 オフセット防止層
- 8 加熱ランプ
- T トナー像
- S 支持体（紙等の転写紙）

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、高品質なトナー画像を形成し、長期の保存性に優れているトナーを提供する。

【解決手段】 少なくともトナーバインダー、着色剤、ワックスを含有する乾式トナーにおいて、透過型電子顕微鏡の観察による、該トナーの表面から内部に 1  $\mu$ m までの領域におけるワックスの占める面積の割合が、5 ～ 4 0 % であることを特徴とする乾式トナー。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 4 5 9 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 2 4 日  
    [変更理由]      新規登録  
                    住 所      東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号  
                    氏 名      株式会社リコー
  
2. 変更年月日      2 0 0 2 年    5 月 1 7 日  
    [変更理由]      住所変更  
                    住 所      東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号  
                    氏 名      株式会社リコー